FICHE TOXICOLOGIQUE
Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail
250 rue Main est
Hamilton Ontario Canada L8N 1H6

Diisocyanate-1,6 d'hexaméthylène et les polyisocyanates à base de HDI

N° 28
ISSN 0827-8849

90-05580/

PORTÉE

La présente fiche porte sur les risques du HDI et des polyisocyanates à base de HDI. On décrit la toxicité, les risques d'incendie et la réactivité de ces substances et on fournit des renseignements sur les mesures de protection, l'entreposage, la manutention, le nettoyage, l'élimination, l'échantillonnage et l'analyse. On souligne la signification de ces renseignements pour le milieu de travail. Une attention particulière est donnée au risque principal que présentent le HDI et les polyisocyanates à base de HDI.

SOMMAIRE

I. RISQUE PRINCIPAL 1

II. EXPOSITION EN MILIEU DE TRAVAIL 1

III. DANGERS POUR LA SANTÉ 2
Effets d'une surexposition brève chez l'humain 2
Effets d'une surexposition prolongée chez l'humain 3
Données sur la toxicité : animaux et tests de laboratoire 5

IV. RISQUES D'INCENDIE ET D'EXPLOSION 7

V. RÉACTIVITÉ CHIMIQUE 8

VI. LIMITES D'EXPOSITION 8

VII. LIMITATION DE L'EXPOSITION 8

VIII. ENTREPOSAGE ET MANUTENTION DE PETITES QUANTITÉS 11

IX. PREMIERS SOINS 12

X. NETTOYAGE ET ÉLIMINATION 13

XI. ÉCHANTILLONNAGE ET ANALYSE 14

XII. RÉFÉRENCES 15

I. RISQUE PRINCIPAL

Le diisocyanate-1,6 d'hexaméthylène (HDI) et les polyisocyanates à base de HDI peuvent causer la sensibilisation des voies respiratoires. Cette sensibilisation peut causer une invalidité et les personnes qui en sont atteintes risquent de souffrir de symptômes asthmatiques graves lorsqu'elles inhalent des niveaux même très peu élevés de vapeur ou d'aérosol d'isocyanate (voir la section III : Effets d'une surexposition prolongée chez l'humain).

L'inhalation de concentrations excessives de HDI ou de polyisocyanates à base de HDI entraîne l'irritation des voies respiratoires. L'exposition à des concentrations très élevées peut s'avérer mortelle (voir la section III : Effets d'une surexposition brève chez l'humain).

II. EXPOSITION EN MILIEU DE TRAVAIL

Le diisocyanate-1,6 d'hexaméthylène (HDI) est un liquide incolore ou jaunâtre dégageant une odeur âcre. On l'utilise principalement dans la manufacture de certains composés de polyisocyanates qui, eux, sont utilisés dans les enduits de polyuréthane (uréthane), comme les peintures pour véhicules, avions et bateaux[1]. Le HDI peut aussi entrer dans la composition de préparations dentaires, de verres de contact et d'adsorbants médicaux.

Il existe deux principales sortes de polyisocyanates à base de HDI : les polyisocyanates de type biuret et les polyisocyanates de type isocyanurate. Tous les deux sont des liquides clairs à jaunâtres et certains se vendent dissouts dans des solvants dangereux.

Les polyisocyanates renferment de petites quantités de HDI pur n'ayant pas réagi au cours des procédés de production. Les biurets à base de HDI nouvellement préparés renferment en général moins de 0,7 % de HDI. Le niveau de HDI peut s'élever à 1,6 % au cours de l'entreposage, phénomène plus probable si la température d'entreposage est élevée. Les isocyanurates à base de HDI renferment habituellement moins de 0,3 % de HDI juste après la fabrication et ce niveau n'augmente pas au cours de l'entreposage[2].

Les voies d'exposition au HDI et aux polyisocyanates à base de HDI sont les suivantes :

Liquide : contact avec la peau ou avec les yeux, ingestion
Aérosol : inhalation, contact avec la peau ou avec les yeux
Vapeur : inhalation, contact avec les yeux

Pour obtenir des renseignements généraux sur les voies d'exposition, consulter la publication du CCHST intitulée «Comment les matières chimiques du milieu de travail pénètrent dans l'organisme»[3].

A la température de la pièce, le HDI liquide dégage suffisamment de vapeur pour causer des effets nocifs sur le système respiratoire. Cela n'est généralement pas le cas pour les polyisocyanates à base de HDI; cependant

l'inhalation de polyisocyanates pulvérisés peut entraîner des troubles respiratoires graves[1,4]. De nombreux effets sur la santé attribués à une surexposition au HDI sont très probablement liés à l'inhalation de niveaux excessifs de polyisocyanates à base de HDI[5].

D'autres produits chimiques à base d'isocyanate sont souvent utilisés pour produire des enduits de polyuréthane, y compris les polyisocyanates à base de diisocyanate de toluène (TDI), de diisocyanate de diphénylméthane (MDI) et de diisocyanate d'isophorone (IPDI). Le TDI, le MDI ou le IPDI purs pourraient également être présents. Les enduits de polyuréthane peuvent de plus renfermer des mélanges de différents produits chimiques à base d'isocyanate, y compris les polyisocyanates à base de HDI, ce qui vient compliquer davantage les choses.

Il importe de savoir quels isocyanates sont présents afin de pouvoir déterminer avec exactitude le niveau d'exposition aux isocyanates.

Le HDI et les polyisocyanates à base de HDI sont le plus souvent utilisés avec d'autres substances, y compris des solvants. Ces autres substances peuvent aussi présenter des dangers pour la santé ou des risques d'incendie ou d'explosion, ou les deux à la fois.

On devrait pouvoir se procurer les fiches techniques sur la sécurité des substances (FTSS) du fabricant ou fournisseur des produits en question. Ces FTSS devraient donner des détails sur les ingrédients chimiques, y compris les isocyanates, que renferme une substance ainsi que sur les risques qu'elle comporte pour la santé et la sécurité et les mesures à prendre pour réduire ces risques.

Il importe de lire et bien comprendre les FTSS et les étiquettes de chaque produit avant de s'en servir.

III. DANGERS POUR LA SANTÉ

Effets d'une surexposition brève chez l'humain

Inhalation

L'inhalation de niveaux excessifs de HDI ou de vapeur ou d'aérosol de polyisocyanate à base de HDI peut irriter le nez, la gorge et les poumons. Les effets sur les voies respiratoires dépendent de la quantité de HDI, de polyisocyanates à base de HDI ou d'autres isocyanates dans l'air : plus la concentration dans l'air est élevée, plus l'irritation est grave[2,5].

L'irritation des voies respiratoires peut être perceptible d'abord à des niveaux de HDI entre 0,05 et 0,1 ppm (parties de HDI par million de parties d'air). Les symptômes comprennent une sensation de brûlure dans le nez et la gorge et un mal de gorge. La toux peut produire du flegme, de l'inconfort, une sensation de crispation dans la poitrine, l'essoufflement et de la difficulté à respirer.

Des niveaux plus élevés d'isocyanates peuvent entraîner la bronchite chimique accompagnée de contractions des conduits des poumons. Il en résulte de graves accès de toux et une respiration sifflante ou laborieuse. Des niveaux extrêmement élevés d'isocyanates peuvent causer l'inflammation des poumons (pneumonie bénigne chimique) et l'accumulation de liquide dans les poumons (oedème pulmonaire) qui pourrait s'avérer mortelle[2,5,6].

Les symptômes peuvent se produire au moment de l'exposition, ou plusieurs heures après[5]. On n'a pas de rapport indiquant la durée des symptômes; cependant, des personnes ayant souffert d'irritation des voies respiratoires par suite d'expositions brèves à de hauts niveaux de diisocyanate de toluène (TDI), un autre isocyanate d'usage courant, se sont généralement rétablies après quelques semaines[5].

On ne sait pas clairement si le HDI est plus irritant que les polyisocyanates à base de HDI.

Il semble que certaines personnes peuvent commencer à souffrir de la sensibilisation des voies respiratoires par suite d'une seule exposition extrêmement élevée au HDI ou aux polyisocyanates à base de HDI, au cours d'opérations de pulvérisation de peinture[2,7,8].

Yeux

Le liquide, l'aérosol ou la vapeur de HDI ou des polyisocyanates à base de HDI peuvent irriter les yeux, entraînant douleur, larmoiement et rougeurs. Des niveaux de HDI aussi faibles que 0,05 à 0,1 ppm peuvent causer une sensation de brûlure et le larmoiement[2].

Le HDI appliqué aux yeux de lapins cause l'irritation grave et des lésions de la partie antérieure de l'oeil (cornée)[9,10]. Les polyisocyanates à base de HDI qui renferment moins de 0,7 % de HDI et qu'on applique aux yeux de lapins causent une irritation oculaire modérée[2].

Peau

Le HDI liquide et les polyisocyanates à base de HDI peuvent irriter la peau. Le HDI entraîne l'irritation grave lorsqu'on l'applique sur la peau de lapins pendant 24 heures. Les effets comprennent des rougeurs, de l'enflure grave et des lésions aux tissus sous-cutanés. Les polyisocyanates à base de HDI qui renferment moins de 0,7 % de HDI entraînent une irritation allant de faible à modérée lorsqu'on les applique sur la peau de lapins[2,9,10].

Ingestion

L'ingestion du HDI ou de polyisocyanates à base de HDI est peu probable en milieu de travail : on n'a aucun rapport d'un tel cas. Des études sur les animaux semblent suggérer que ces substances ne sont pas très toxiques lorsqu'elles sont avalées. Le cas échéant, il pourrait s'ensuivre l'irritation de la bouche, de l'estomac et du tube digestif[2].

Effets d'une surexposition prolongée chez l'humain

Effets cancérogènes
On ne dispose d'aucun rapport selon lequel le HDI ou les polyisocyanates à base de HDI causeraient le cancer chez les personnes qui y sont exposées en milieu de travail.

Effets sur le système respiratoire
La sensibilisation des voies respiratoires peut se produire chez les personnes qui utilisent le HDI ou les polyisocyanates à base de HDI. Cette condition diffère de l'irritation des voies respiratoires causée par les isocyanates. Les individus sensibilisés peuvent réagir en présence de niveaux très faibles dans l'air qui n'ont aucun effet sur les personnes non sensibilisées.

Les effets de la sensibilisation des voies respiratoires ressemblent aux symptômes de l'asthme. Ils comprennent la toux, la respiration sifflante ou laborieuse, des sensations de crispation dans la poitrine, de la difficulté à respirer, des frissons, des maux de tête, une sensation générale d'inconfort. Il peut aussi y avoir essoufflement, une sensation de brûlure dans la poitrine et de la douleur dans les articulations. Les symptômes d'asthme ont été assez graves pour nécessiter l'hospitalisation de la victime[11-14].

On peut souffrir des symptômes immédiatement après l'exposition au HDI ou aux polyisocyanates à base de HDI, dix heures après l'exposition, ou bien les symptômes peuvent se présenter immédiatement après l'exposition, puis à nouveau dix heures plus tard[11-13]. Il arrive assez souvent que les symptômes apparaissent une fois les travailleurs partis après la journée de travail, ce qui peut compliquer l'établissement d'une relation de cause à effet entre les symptômes et l'exposition en milieu de travail. Les symptômes peuvent cesser après quelques heures de non-exposition, mais ils peuvent aussi persister pendant des périodes allant jusqu'à deux semaines[7,12]. En fait, certaines personnes sensibilisées ont continué à souffrir de problèmes respiratoires pendant au moins 18 mois après leur dernière exposition au HDI ou aux polyisocyanates à base de HDI. Ces effets comprennent la difficulté à respirer et la crispation dans la poitrine pendant des périodes d'exercice physique, ou après. Ces symptômes peuvent aussi être causés par l'exposition aux poussières ou aux vapeurs irritantes, comme celles provenant de la térébenthine[7,8,13].

Les personnes sensibilisées qui continuent à être exposées à ces isocyanates ont tendance à souffrir des symptômes de plus en plus rapidement après chaque exposition. Le nombre et la gravité des symptômes peuvent aussi augmenter. Il peut également falloir à ces personnes plus de temps pour se remettre après que l'exposition a cessé[4,7,13].

Les causes de la sensibilisation des voies respiratoires aux isocyanates sont encore mal comprises; cependant, les réponses du système immunitaire de l'organisme semblent jouer un rôle[5]. Aussi bien les personnes sujettes aux allergies que celles qui ne le sont pas peuvent être sensibilisées au HDI ou au polyisocyanates à base de HDI[4,11-13].

La sensibilisation des voies respiratoires peut se manifester chez certaines personnes par suite d'une seule exposition à de très hauts niveaux de HDI ou de polyisocyanates à base de HDI[2,7,8]. D'autres personnes peuvent souffrir de la sensibilisation après quelques mois d'exposition répétée à de plus faibles niveaux de ces substances en milieu de travail[2].

Dans tous les cas signalés de sensibilisation des voies respiratoires au HDI ou aux polyisocyanates à base de HDI les victimes étaient des peintres au pistolet. En effet, la pulvérisation de peinture peut entraîner de très hauts niveaux de HDI et de polyisocyanates à base de HDI dans l'air[4,15].

On manque de renseignements sur les niveaux minimum d'isocyanates qui entraînent la sensibilisation, mais il semble que la probabilité d'être sensibilisé est en relation directe avec le niveau d'exposition.

On ne peut pas affirmer que les biurets à base de HDI sont plus susceptibles de causer la sensibilisation des voies respiratoires que les isocyanurates à base de HDI, ou que l'un de ces deux polyisocyanates est un agent sensibilisant plus puissant que le HDI seul. Au cours des opérations de pulvérisation de peinture dans lesquelles on utilise ces composés, les polyisocyanates à base de HDI sont présents en quantités bien supérieures à celle du HDI.

Il peut se produire une sensibilisation croisée entre différents produits chimiques à base d'isocyanate. Cela signifie que des personnes sensibilisées à un produit chimique à base d'isocyanate peuvent manifester des symptômes semblables lorsqu'elles inhalent un produit chimique à base d'isocyanate différent, auquel elles n'ont jamais été exposées. Des personnes sensibilisées au TDI ont manifesté des symptômes de sensibilisation au HDI et au MDI (diisocyanate de diphénylméthane), sans qu'il y ait eu d'exposition connue au HDI ou au MDI[16]. Une personne sensibilisée à de l'émail renfermant du HDI a manifesté des symptômes de sensibilisation au PMPPI (diisocyanate de polyphénylméthane), sans qu'il y ait eu d'exposition connue à cette substance[12]. Un peintre au pistolet qui se servait de peintures renfermant des polyisocyanates à base de HDI et à base de TDI a manifesté les mêmes symptômes de sensibilisation lorsqu'il inhalait l'une ou l'autre de ces deux substances[4].

Des personnes exposées au HDI ou aux polyisocyanates à base de HDI au cours de leur travail pourraient inhaler, outre des isocyanates, d'autres substances comme des solvants. On ne sait pas si ces autres produits chimiques augmentent le risque de sensibilisation des voies respiratoires.

Effets sur la peau

Le contact répété ou prolongé de la peau avec le HDI ou les polyisocyanates à base de HDI peut entraîner la sensibilisation de la peau. Cette réaction, une dermatite allergique, entraîne des symptômes comme des éruptions, des démangeaisons, de l'urticaire, et l'enflure des bras et des jambes à la suite d'un contact de la peau non protégée avec un isocyanate, même en faible quantité[2].

Données sur la toxicité : animaux et tests de laboratoire

Valeurs de la dose létale
La capacité toxique relative d'un composé peut être évaluée à partir de la DL_{50} ou de la CL_{50} obtenues au cours de tests sur des animaux. DL signifie dose létale, CL signifie concentration létale dans l'air. La DL_{50} est la quantité de substance (poids de la substance/poids de l'animal) nécessaire pour tuer la moitié (50 %) de la population soumise aux tests. La CL_{50} est la concentration dans l'air qui tue la moitié des animaux après une exposition de quatre heures ou de toute autre période indiquée. Les animaux utilisés sont d'habitude des rats, des souris ou d'autres rongeurs. L'exposition se fait habituellement par voie orale (par la bouche), cutanée (à travers la peau) ou par inhalation (respiration des vapeurs). Pour ces produits, les doses toxiques obtenues par différents chercheurs sont les suivantes :

(i) **HDI**

CL_{50} (rat, inhalation)	310-350 mg/m^3*, exposition de 4 h[17]
CL_{50} (rat, inhalation)	385 mg/m^3, exposition de 6 h[18]
CL_{50} (souris, inhalation)	30 mg/m^3, exposition de 2 h[18]
DL_{50} (rat, voie orale)	710-1 050 mg/kg**[17,18]
DL_{50} (lapin, voie cutanée)	570 mg/kg**[18]

(ii) **Polyisocyanates à base de HDI**

CL_{50} (rat, inhalation)	91-1 150 mg/m^3, exposition de 4 h[2,19]***
DL_{50} (espèce non précisée, voie orale)	19 800 mg/kg[17]****

* Milligrammes de produit chimique par mètre cube d'air
** Milligrammes de produit chimique par kilogramme du poids de l'animal
*** Résultats de tests effectués avec plusieurs polyisocyanates à base de HDI différents
**** Résultat de tests effectués avec un biuret à base de HDI

Ces résultats indiquent que :

1. le HDI et les polyisocyanates contenant du HDI sont très toxiques s'ils sont inhalés;

2. le HDI et les polyisocyanates contenant du HDI ne sont pas très toxiques lorsqu'on les avale;

3. le HDI appliqué sur la peau est très toxique.

Pour de plus amples renseignements généraux sur la DL_{50} consulter la publication du Centre intitulée «Qu'est-ce que la DL_{50}?»[20].

Autres données sur les animaux
Le HDI et les biurets à base de HDI entraînent l'irritation des voies respiratoires chez les souris. Les effets irritants sont en relation directe avec la durée et le niveau de l'exposition à ces produits[19,21].

Le HDI peut entraîner la sensibilisation de la peau de cobayes[18].

Une mutation est le changement du matériel génétique d'une cellule. Les mutations génétiques peuvent entraîner des malformations congénitales ou le cancer. Le HDI n'a pas entraîné de mutations génétiques dans des bactéries au cours d'un test à court terme (test d'Ames)[22]. Lors d'une étude semblable, un biuret à base de HDI n'a pas causé de mutations génétiques[17]. Il faudra mener davantage de tests, y compris des tests sur des animaux, pour déterminer si le HDI et les polyisocyanates à base de HDI peuvent causer des malformations congénitales ou le cancer.

Dans les expériences en éprouvette le HDI peut affecter une enzyme qui joue un rôle important dans la transmission des influx nerveux. Cela pourrait expliquer en partie certains des effets produits par le HDI sur le système respiratoire[23].

IV. RISQUES D'INCENDIE ET D'EXPLOSION

Le HDI et les polyisocyanates à base de HDI ne s'enflamment pas dans des conditions normales. Cependant, ils s'évaporent ou s'enflamment si on les expose à une source de chaleur intense. Le monoxyde de carbone, des oxydes d'azote et d'infimes quantités de cyanure d'hydrogène peuvent se former lorsque ces produits brûlent. Les polyisocyanates à base de HDI qui renferment des solvants peuvent être plus inflammables étant donné la présence de vapeurs de solvant.

Le risque d'incendie peut être évalué par le point d'éclair de la substance. Le point d'éclair de quelques polyisocyanates à base de HDI typiques (non dissouts dans des solvants) est 170 °C (338 °F)[2]. Le point d'éclair du HDI est environ 135 à 140 °C (275 à 284 °F). Lorsque la substance est à cette température ou une température plus élevée, il se produit suffisamment de vapeur pour former un mélange inflammable ou explosif de vapeur et d'air. Une étincelle, une flamme ou autre source d'ignition peut alors causer la combustion ou l'explosion de ce mélange.

La température d'auto-ignition est la plus faible température à laquelle une substance peut prendre feu dans l'air en l'absence d'une étincelle ou d'une flamme. La température d'auto-ignition du HDI est 454 °C (849 °F).

Agents extincteurs
On peut éteindre les incendies importants en présence de HDI ou de polyisocyanates à base de HDI au moyen d'une vaporisation d'eau. Utiliser de

très grandes quantités d'eau, car il peut se produire une forte réaction entre l'eau et l'isocyanate chauffé.

On peut utiliser des extincteurs à mousse chimique à haute expansion, au dioxyde de carbone ou à poudre chimique pour éteindre les incendies moins importants[2].

V. RÉACTIVITÉ CHIMIQUE

Les isocyanates peuvent réagir facilement avec les composés comme l'eau, l'ammoniac, les amines et les alcools. Les bases fortes comme les amines tertiaires, la soude caustique et la potasse peuvent accélérer les réactions et même entraîner une polymérisation incontrôlée. La chaleur et les sous-produits de cette réaction peuvent causer une accumulation de pression qui pourrait faire éclater les contenants fermés.

Les isocyanates réagissent sans violence avec l'eau à la température de la pièce pour former du dioxyde de carbone gazeux; cette réaction peut aussi faire éclater les contenants scellés.

Ne pas refermer hermétiquement les contenants d'isocyanate si on soupçonne que le produit est contaminé[2].

VI. LIMITES D'EXPOSITION

De nombreuses réglementations canadiennes recommandent des limites d'exposition proches des seuils admissibles d'exposition (SAE) établis par l'American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). La limite d'exposition proposée par l'ACGIH pour le HDI est une moyenne pondérée sur le temps de 0,005 partie par million (ppm) ou 0,035 milligramme par mètre cube (mg/m^3). L'ACGIH n'a pas établi de limite d'exposition pour les polyisocyanates à base de HDI. Consulter la documentation de l'ACGIH pour avoir des renseignements sur les limites d'exposition.

Communiquer avec l'organisme gouvernemental approprié dans votre région pour connaître les règlements qui s'appliquent. L'Ontario et la Colombie-Britannique ont établi des règlements particuliers pour les isocyanates.

VII. LIMITATION DE L'EXPOSITION

La meilleure façon de prévenir l'exposition aux isocyanates consiste à élaborer des méthodes de travail et des mesures d'ingénierie efficaces. Les principales mesures de limitation sont les suivantes :

- Substitution
- Isolation
- Confinement
- Evacuation locale des émanations
- Ventilation de la zone
- Méthodes de travail
- Hygiène personnelle
- Equipement de protection individuelle

On peut appliquer une ou plusieurs de ces mesures à la fois dans une situation donnée. Il est habituellement nécessaire d'étudier le milieu de travail et d'envisager les exigences techniques des méthodes de travail avant de procéder à des changements importants. On devrait donner aux travailleurs une formation régulière afin de les informer des risques reliés au travail et des méthodes de travail, y compris la marche à suivre en cas d'urgence.

Utiliser autant que possible des systèmes de manutention complètement enfermés. Il peut être nécessaire d'assurer l'évacuation locale des émanations au cours d'opérations comme la pesée, la distribution et le mélange de ces substances. Les opérations de pulvérisation et certaines autres opérations, surtout les opérations où les produits sont chauffés, peuvent également nécessiter l'utilisation d'un système de ventilation par évacuation locale des émanations. Fournir suffisamment d'air frais dans la zone de travail pour remplacer l'air évacué par les systèmes de ventilation.

L'utilisation de matériel de pulvérisation électrostatique ou fonctionnant sous pression forcée peut réduire le niveau de vapeurs provenant de la pulvérisation de peinture. Dans certains cas il peut être possible d'appliquer des enduits renfermant ces substances au moyen d'un pinceau, d'un rouleau ou du couchage par voile[2]. Concevoir et entretenir tous les systèmes de limitation de façon à maintenir les niveaux d'isocyanate le plus bas possible.

Les méthodes privilégiées de limitation comprennent la modification des mesures d'ingénierie et la substitution de produits moins dangereux à ces substances. L'équipement de protection individuelle peut également être efficace contre les expositions. Dans certaines situations, par exemple le travail en espace clos et certaines opérations d'entretien où les systèmes de ventilation ne sont pas efficaces et où les mesures d'ingénierie ne peuvent être appliquées, le seul recours est l'utilisation d'équipement individuel assurant la protection des travailleurs.

Vêtements protecteurs

Porter des vêtements de protection (gants, combinaison de travail, bottes, etc.) au besoin pour prévenir le contact avec la peau. Il n'existe aucune recommandation spécifique sur les matériaux procurant la meilleure protection contre ces isocyanates; communiquer avec le fabricant/fournisseur du produit en question pour obtenir des conseils à ce sujet. Evaluer l'efficacité des vêtements protecteurs dans des conditions réelles d'utilisation et entretenir les vêtements avec soin.

Les enduits en polyuréthane traité sont difficiles à enlever de la peau; il faut donc couvrir le plus possible la peau exposée au moyen de vêtements protecteurs. Appliquer une crème protectrice aux régions qu'il est impossible de couvrir de vêtements[2].

Enlever rapidement tout vêtement contaminé par des isocyanates et le placer dans un contenant fermé. Jeter le vêtement ou le décontaminer et le laver avant de le réutiliser. Décontaminer les vêtements avant de les laver en les plaçant dans une solution renfermant de 4 à 8 % d'hydroxyde d'ammonium concentré, 2 % de détersif liquide et de 90 à 94 % d'eau[18].

Porter des lunettes de sécurité protégeant contre les produits chimiques. Un écran facial peut également être nécessaire.

Porter une combinaison, des gants et des chaussures ou des bottes de protection ainsi qu'un appareil respiratoire approprié pour tout travail effectué près des opérations de pulvérisation non pourvues de ventilation adéquate ou près des traînées de vaporisation[18]. Prévoir une douche de sécurité et une douche oculaire partout où on utilise ces isocyanates.

Protection des voies respiratoires
Les points à considérer avant de décider d'une méthode de protection des voies respiratoires comprennent :

Choix de l'appareil respiratoire approprié
Ajustement de l'appareil au visage
Entretien de l'appareil
Formation du personnel

Ces facteurs sont décrits de façon plus détaillée dans la norme Z94.4 de l'ACNOR, «Choix, entretien et utilisation des appareils respiratoires», que l'on peut obtenir en s'adressant à l'Association canadienne de normalisation. Rexdale, Ontario M9W 1R3.

Le National Institute for Occupational Safety and Health des Etats-Unis (NIOSH)[18] recommande les mesures de protection suivantes pour les diisocyanates (par ex. HDI) :

Concentration égale ou inférieure à 1 ppm : appareil respiratoire (AR) à adduction d'air de type C muni d'un écran facial et fonctionnant à demande de pression ou selon un autre mode de pression positive, ou muni d'un écran facial, d'un casque ou d'une cagoule et fonctionnant en mode continu.

Concentration supérieure à 1 ppm : AR autonome muni d'un écran facial et fonctionnant à demande de pression ou selon un autre mode de pression positive; ou
Appareil comprenant un AR à adduction d'air de type C muni d'un écran facial et fonctionnant à demande de pression ou selon un autre mode de pression positive et d'un AR autonome auxiliaire fonctionnant à demande de pression ou selon un autre mode de pression positive.

Situations d'urgence et lutte contre l'incendie : AR autonome muni d'un écran facial et fonctionnant à demande de pression ou selon un autre mode de pression positive.

Note : Ces recommandations s'appliquent seulement aux appareils approuvés par le NIOSH ou la MSHA.

VIII. ENTREPOSAGE ET MANUTENTION DE PETITES QUANTITÉS

Entreposer ces isocyanates dans des contenants étiquetés et hermétiquement fermés, dans un endroit sec et bien aéré, à l'abri des rayons directs du soleil et à l'écart de substances qui peuvent réagir chimiquement avec les isocyanates. Tenir les contenants à l'écart de toute source de chaleur ou d'ignition et éviter de les abîmer. Suivre les recommandations du fabricant quant à la température d'entreposage. Entreposer en quantités minimales.

Les zones d'entreposage devraient avoir des planchers qui n'absorbent pas les liquides répandus et on devrait les entourer de remblais afin de contenir tout déversement. Envisager l'installation d'équipement de détection des fuites et d'alarme.

Ne permettre qu'aux personnes qualifiées d'avoir accès à la zone d'entreposage. Cette dernière doit être située à l'écart des zones achalandées de travail. Placarder des affiches d'avertissement appropriées et inspecter les zones d'entreposage régulièrement afin de déceler tout défaut, comme par exemple des contenants percés.

Utiliser ces produits en quantités minimales dans des endroits bien aérés affectés à cette fin. Ne pas les utiliser près des sources de chaleur ou d'étincelles. Se servir de contenants étiquetés et les garder fermés lorsqu'ils ne servent pas. Protéger les contenants contre les dommages. Ne pas refermer hermétiquement les contenants qu'on soupçonne de contenir des isocyanates contaminés. Eviter autant que possible de manipuler ces isocyanates dans des récipients ouverts. Porter des lunettes de sécurité, des vêtements protecteurs et un appareil respiratoire convenant au travail à effectuer. Les contenants vides peuvent contenir des résidus du produit qui présentent certains risques. Décontaminer les barils vides en les remplissant *d'une* des solutions suivantes :

i) 2-5 % d'ammoniaque, 2-5 % de détersif liquide, 0-20 % d'isopropanol dans de l'eau (peut créer un risque d'incendie ou la formation de vapeur dans certaines situations, par ex. dans les espaces clos; dans ce cas, ne pas l'utiliser).

ii) 20 % de surfactif non ionique (comme le TMN-10* de la Union Carbide), 80 % d'eau[2].

* Ce produit est mentionné à titre d'exemple seulement. Le fait de le mentionner dans le présent document ne constitue pas l'approbation définitive de son utilisation ou de son efficacité par le Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail.

Laisser les barils renfermant de la solution de décontamination non couverts dans un endroit sûr et bien aéré ou à l'extérieur pendant au moins 24 heures[2]. Cette solution réagit avec les isocyanates, libérant du dioxyde de carbone qui pourrait faire éclater tout contenant hermétiquement fermé.

Décontaminer (au moyen des solutions i ou ii) et nettoyer le matériel servant à manipuler les isocyanates après avoir utilisé ces produits.

Eliminer les solutions de décontamination selon les règlements locaux concernant l'environnement.

D'une façon générale on doit entreposer et manipuler ces isocyanates de façon à réduire au maximum le risque de déversement et la libération de vapeur ou de particules dans le milieu de travail.

IX. PREMIERS SOINS

Mesures générales de premiers soins recommandées en cas d'intoxication par le HDI ou les polyisocyanates à base de HDI :

Inhalation
Prendre des précautions adéquates pour assurer sa propre sécurité avant de tenter un sauvetage, c'est-à-dire porter de l'équipement de protection approprié et utiliser le système de surveillance mutuelle. Supprimer la source de contamination ou placer la victime au grand air. Obtenir des soins médicaux immédiatement.

Peau
Eviter d'entrer en contact avec le produit. Porter des gants protecteurs étanches et un appareil respiratoire, au besoin. Enlever les vêtements, les chaussures et les articles de cuir contaminés (par ex. bracelets de montre, ceintures) et les placer dans un contenant fermé. Le plus vite possible, laver les parties contaminées à fond au moyen d'un courant modéré d'eau tiède. On peut enlever la substance avec un linge propre et de l'alcool isopropylique, suivi d'un lavage au savon et à l'eau[2]. Obtenir des soins médicaux immédiatement.

Yeux
Sans tarder, éponger doucement ou enlever le produit chimique. Laver immédiatement l'oeil contaminé au moyen d'un courant modéré d'eau tiède pendant au moins 20 minutes, en écartant la paupière. Obtenir des soins médicaux immédiatement.

Ingestion
Ne jamais rien administrer par la bouche si la victime perd rapidement conscience ou si elle est inconsciente ou prise de convulsions. Bien rincer la bouche de la victime avec de l'eau. NE PAS PROVOQUER LE VOMISSEMENT. Faire boire à la victime 250 mL (8 oz) d'eau pour diluer le produit dans l'estomac. Si le vomissement se produit spontanément, faire pencher la victime vers l'avant afin de réduire le risque d'inhalation. Faire boire de l'eau à nouveau. Obtenir des soins médicaux immédiatement.

Note : Consulter un médecin ou le centre anti-poisons le plus proche pour tous les cas d'exposition, sauf les cas très bénins d'inhalation ou de contact avec la peau.

Faire revoir périodiquement toutes les mesures d'urgence par un médecin qui connaît ces isocyanates ainsi que leurs utilisations en milieu de travail.

X. NETTOYAGE ET ÉLIMINATION

Le HDI et les polyisocyanates à base de HDI peuvent être très dangereux. Les expositions reliées aux déversements d'isocyanates peuvent être élevées et entraîner des troubles graves. On devrait établir au préalable la marche à suivre en cas d'urgence (par ex. déversement ou fuite). Des équipes formées devraient se tenir prêtes à intervenir. Consulter le fournisseur ou le fabricant pour obtenir des conseils au sujet des situations d'urgence.

Le personnel peut s'occuper lui-même de déversements de petites quantités en se servant du matériel se trouvant sur place. Un déversement de grandes quantités nécessitera le recours à des sources extérieures comme le fournisseur/fabricant ou les services de police ou d'incendie. En cas d'urgence, téléphoner au numéro donné dans la fiche technique sur la sécurité des substances du fabricant.

Il peut être utile de prendre les mesures suivantes en cas de déversement d'isocyanates. Evacuer la zone de déversement. S'occuper des blessés ou des personnes contaminées. Interdire l'accès aux personnes non autorisées jusqu'à ce que le nettoyage soit terminé. Réduire au maximum l'exposition aux isocyanates en portant de l'équipement de protection individuelle, y compris un appareil respiratoire approprié. Avertir les autorités gouvernementales responsables de l'hygiène au travail et de l'environnement.

Eliminer toute source d'ignition et aérer la zone de déversement. Ne pas toucher au produit répandu. Si on peut le faire sans danger, arrêter ou réduire la fuite; transporter les contenants percés à l'extérieur ou dans un endroit isolé bien aéré et transvaser le produit dans un contenant propre et en bon état. Empêcher le produit de se répandre ou de pénétrer dans les égouts ou des espaces clos au moyen de remblais de terre, de sable ou de substances absorbantes non réactives vendues sur le marché. Les isocyanates liquides présents dans les tuyaux d'évacuation peuvent réagir avec l'eau pour former des résidus, entraînant un blocage.

Décontaminer le produit déversé au moyen d'une solution de décontamination (voir i ou ii dans la rubrique Entreposage et manutention). Le poids total de la solution de décontamination doit être supérieur au poids des isocyanates déversés. La réaction de la solution avec les isocyanates dégage de la chaleur et du dioxyde de carbone. Vider les résidus du nettoyage dans des contenants propres, intacts, étiquetés et non couverts.

Déversement de petites quantités : couvrir le produit répandu au moyen de sable, de terre ou d'une substance absorbante non réactive. Tout en remuant, verser lentement la solution de décontamination sur le produit répandu. Laisser la réaction se poursuivre pendant 10 minutes. Ramasser tous les résidus au

moyen d'une pelle et les verser dans des contenants ouverts, puis transporter les contenants dans un endroit sûr et bien aéré.

Déversement de grandes quantités : demander l'aide des services de police et d'incendie ainsi que du fournisseur du produit, surtout s'il n'est pas pratique de procéder à la décontamination sur place.

Verser avec précaution davantage de solution de décontamination dans chaque contenant ouvert renfermant des résidus de déversement afin d'assurer la réaction complète de tout isocyanate. Entreposer les contenants non couverts ou *partiellement* couverts pendant au moins 48 heures avant d'éliminer le produit. Laver la zone de déversement au moyen de grandes quantités de solution de décontamination[2]. Décontaminer le matériel d'urgence. Analyser l'air pour voir s'il reste des vapeurs d'isocyanates. Reprendre les opérations habituelles une fois qu'on a rétabli des conditions de travail sûres.

Consulter les autorités responsables de l'environnement de la région avant d'éliminer des substances renfermant des isocyanates.

XI. ÉCHANTILLONNAGE ET ANALYSE

On dispose d'une variété de méthodes d'échantillonnage et d'analyse pour déterminer les niveaux de HDI et de polyisocyanates à base de HDI dans l'air[15,18,24,25,26]. Choisir les méthodes d'échantillonnage et d'analyse les plus appropriées à l'opération en question.

Certaines de ces méthodes d'échantillonnage et d'analyse présentent des difficultés. Le NIOSH a l'intention d'abandonner la méthode 5505[26].

Un flot d'échantillonnage d'au moins 2,0 litres par minute peut être nécessaire pour prélever des échantillons à la fois de vapeur et d'aérosols (par ex. aérosols de la pulvérisation de peinture) au moyen d'un impinger nain[18].

On vend sur le marché des instruments à lecture directe qui sont sensibles à la vapeur du HDI. Il faut cependant faire attention à la façon dont on interprète les indications données par ces instruments dans les cas où il se produit une exposition aux mélanges ou aux aérosols d'isocyanates[27].

XII. RÉFÉRENCES

(1) Silk, S.J.; Hardy, H.L. Control limits for isocyanates. Annals of Occupational Hygiene. Vol. 27, no. 4 (1983). p. 333-339

(2) Health & safety information for hexamethylene diisocyanate based polyisocyanates. (HDI 84 A). Pittsburgh : Mobay Chemical Corporation, 1984

(3) Halton, D.M. Comment les matières chimiques du milieu de travail pénètrent dans l'organisme. Hamilton, Ont. : CCHST, 1985

(4) Nielsen, J.; Sango, C.; Winroth, G.; Hallberg, T.; Skerfving, S. Systemic reactions associated with polyisocyanate exposure. Scandinavian Journal of Work, Environment and Health. Vol. 11 (1985). p. 51-54

(5) Karol, M.H. Respiratory effects of inhaled isocyanates. CRC Critical Reviews in Toxicology. Vol. 16, no. 4 (1986). p. 349-379

(6) Car paint death. Toxic Substances Bulletin. No. 4 (Dec. 1985). p. 7

(7) Belin, L.; Hjorstberg, U.; Wass, U. Life-threatening pulmonary reaction to car paint containing a prepolymerized isocyanate. Scandinavian Journal of Work, Environment and Health. Vol. 7, no. 4 (1981). p. 310-311

(8) Charles, J.; Bernstein, A.; Jones, B.; Jones, D.J.; Edwards, J.H.; Seal, R.M.E.; Seaton, A. Hypersensitivity pneumonitis after exposure to isocyanates. Thorax. Vol. 31 (1976). p. 127-136

(9) Woolrich, P.F. Monoisocyanates, diisocyanates and polyisocyanates : engineering, medical control and toxicologic considerations (Technical bulletin; 106). Arlington, Va. : SRI International Center for Occupational and Environmental Safety and Health, 1973

(10) Toxicity and safe handling of isocyanates : a review of the literature (TDI) and results of toxicity screening studies on additional compounds. Pittsburgh : Mobay Chemical Company, (n.d.)

(11) Innocenti, A.; Mariano, A.; Valiani, M. Occupational hexamethylene diisocyanate (HDI) asthma. Medicina del Lavoro. Vol. 77, no. 2 (1986). p. 191-194

(12) Malo, J.L.; Ouimet, G.; Cartier, A.; Levitz, D.; Zeiss, C.R. Combined alveolitis and asthma due to hexamethylene diisocyanate (HDI), with demonstration of crossed respiratory and immunologic reactivities to diphenylmethane diisocyanate (MDI). Journal of Allergy and Clinical Immunology. Vol. 72, no. 4 (Oct. 1983). p. 413-419

(13) Cockcroft, D.W. Acquired persistent increase in nonspecific bronchial reactivity associated with isocyanate exposure. Annals of Allergy. Vol. 48, no. 2 (Feb. 1982). p. 93-95

(14) Cockcroft, D.W.; Mink, J.T. Isocyanate-induced asthma in an automobile spray painter. Canadian Medical Association Journal = Journal de l'Association médicale canadienne. Vol. 121 (Sept. 8, 1979). p. 602-604

(15) Rosenberg, C.; Tuomi, T. Airborne isocyanates in polyurethane spray painting : determination and respirator efficiency. American Industrial Hygiene Association Journal. Vol. 45, no. 2 (1984). p. 117-121

(16) O'Brien, I.M.; Harries, M.G.; Burge, P.S.; Pepys, J. Di-isocyanate induced asthma : reactions to TDI, MDI, HDI and histamine. London : Cardiothoracic Institute, 1979.

(17) Ziegler, P.D. Industrial hygiene and urethane coatings. Modern Paint and Coatings. Feb. 1979. p. 32-38

(18) Criteria for a recommended standard : occupational exposure to diisocyanates. (DHEW (NIOSH) publication ; no. 78-215). Cincinnati : National Institute for Occupational Safety and Health, 1978

(19) Weyel, D.A.; Rodney, B.S.; Alarie, Y. Sensory irritation, pulmonary irritation, and acute lethality of a polymeric isocyanate and sensory irritation of 2,6-toluene diisocyanate. Toxicology and Applied Pharmacology. Vol. 64 (1982). p. 423-430

(20) Bello, S.J.; Halton, D.M. Qu'est-ce que la DL_{50}? Hamilton, Ont. : CCHST, 1986

(21) Sangha, G.K.; Matijak, M.; Alarie, Y. Comparison of some mono- and diisocyanates as sensory irritants. Toxicology and Applied Pharmacology. Vol. 57 (1981). p. 241-246

(22) Andersen, M.; Binderup, M-L; Kiel, P.; Larsen, H.; Maxild, J. Mutagenic action of isocyanates used in the production of polyurethanes. Scandinavian Journal of Work, Environment and Health. Vol. 6 (1980). p. 221-226

(23) Dewair, M.; Baur, X.; Fruhmann, G. Inhibition of acetylcholinesterase from human erythrocytes by isocyanates. JOM: Journal of Occupational Medicine. Vol. 25, no. 4 (Apr. 1983). p. 279-282

(24) Eller, P.M., ed. NIOSH manual of analytical methods : Vol. 2. 3rd ed. Cincinnati : National Institute for Occupational Safety and Health, 1984

(25) Bagon, D.A.; Warwick, C.J.; Brown, R.H. Evaluation of total isocyanate-in-air method using 1-(2-methoxyphenyl)piperazine and HPLC. American Industrial Hygiene Association Journal. Vol. 45, no. 1 (Jan. 1984). p. 39-43

(26) American Industrial Hygiene Conference : abstracts. Montreal, May 31-June 5, 1987. p. 177-183

(27) Isocyanates : toxic hazards and precautions. (Guidance note. Environmental hygiene ; EH 16). London : Health and Safety Executive, 1984

Note : Pour obtenir des références supplémentaires à ce sujet, s'adresser au CCHST.

REMARQUE

Chaque document produit par le Centre est soumis à une série de révisions. Dans le cadre de ce processus de révision, on demande à des représentants des gouvernements, des employeurs et des travailleurs d'examiner les versions préliminaires des documents du CCHST et de juger de leur lisibilité et de leur exactitude sur le plan technique.

Le Centre s'efforce de s'assurer que l'information qu'il distribue est exacte et exhaustive. Cependant, il est entendu qu'il ne se porte pas garant que ladite information est exacte et exhaustive et il ne sera tenu responsable d'aucun dommage ni d'aucune perte subis par suite de l'utilisation d'une information inexacte ou incomplète.

La présente fiche a été préparée par le personnel du Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail (CCHST) et s'adresse surtout, comme source de renseignements, aux personnes qui, par leur travail, risquent d'être exposées au produit. L'information recueillie est, croit-on, fiable et concerne généralement les questions d'hygiène au travail. Il est aussi possible de se procurer d'autres renseignements portant sur des situations particulières. Les données scientifiques sont souvent limitées et peuvent être interprétées de diverses façons. Il nous fera plaisir de recevoir d'autres renseignements, corrections, commentaires et questions. Il suffit de les adresser au Service des demandes de renseignements, CCHST, 250 rue Main est, Hamilton (Ontario), L8N 1H6, tél. : (416) 572-2981 ou, sans frais, 1-800-263-8276.

Le présent document a été mis à jour pour la dernière fois le 24 juillet 1987.

N° de catalogue CC273-4/87-8F
ISBN 0-660-92216-9
CCHST C87-8F